

## Predicting equilibrated quiescent voltage of electrochemical energy storage device involves using formal relationship between equilibrated quiescent voltage and decaying voltage

**Publication number:** DE10128033

**Publication date:** 2002-12-12

**Inventor:** LAIG-HOERSTEBROCK HELMUT (DE); MEISNER EBERHARD (DE)

**Applicant:** VB AUTOBATTERIE GMBH (DE)

**Classification:**

- **International:** G01R31/36; G01R31/36; (IPC1-7): G01R31/36; H02J7/00

- **European:** G01R31/36T3V

**Application number:** DE20011028033 20010608

**Priority number(s):** DE20011028033 20010608

**Also published as:**



US6653818 (B2)



US2003001542 (A1)

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE10128033

The method involves measuring the voltage setting characteristic in a no-load period and using a formal relationship between the equilibrated quiescent voltage and the decaying voltage involving a factor defined as the experimentally determined gradient of the dependency of the decaying voltage on the integral and a function of the absolute temperature of the energy storage device. An Independent claim is also included for use of the method involving measuring the voltage setting behavior of the unloaded battery voltage.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑯ ⑯ **DE 101 28 033 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:  
**G 01 R 31/36**  
H 02 J 7/00

**DE 101 28 033 A 1**

⑯ Aktenzeichen: 101 28 033.5  
⑯ Anmeldetag: 8. 6. 2001  
⑯ Offenlegungstag: 12. 12. 2002

⑯ Anmelder:  
VB Autobatterie GmbH, 30419 Hannover, DE  
⑯ Vertreter:  
GRAMM, LINS & PARTNER, 38122 Braunschweig

⑯ Erfinder:  
Laig-Hörstebrock, Helmut, Dr., 60320 Frankfurt, DE;  
Meißner, Eberhard, Dr., 31515 Wunstorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren zur Vorhersage der äquilibrierten Ruhespannung eines elektrochemischen Energiespeichers  
⑯ Bei einem Verfahren zur Vorhersage der äquilibrierten Ruhespannung eines elektrochemischen Energiespeichers durch Messung des Spannungs-Einstellverhaltens  $U_0(t)$  in einer lastfreien Periode wird eine formelmäßige Beziehung zwischen der äquilibrierten Ruhespannung  $U_{00}$  und der abklingenden Spannung  $U_0(t)$  der Form  

$$U_{00} = U_0(t) - w^* \ln(t) - w^* F(T)$$
genutzt, wobei der Vorfaktor  $w$  die experimentell bestimmte Steigung der Abhängigkeit von  $U_0$  von  $\ln(t)$  zum Zeitpunkt ist  
 $w = -(U_0(t2) - U_0(t1)) / \ln(t2/t1)$   
und  $U_0(t1)$  die unbelastete Spannung  $U_0$  zum Zeitpunkt  $t1$  ist und  $U_0(t2)$  die unbelastete Spannung  $U_0$  zum späteren Zeitpunkt  $t2 > t1$  ist, und  $F(T)$  eine Funktion ist, die nur von der absoluten Temperatur  $T$  des Energiespeichers abhängt.  
Die Funktion  $F(T)$  hat die allgemeine Form  

$$F(T) = (K + E/T) / (1 + q^* w) / f(T),$$
wobei  $K$ ,  $E$  und  $q$  experimentell bestimmte Konstanten sind,  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin ist, sowie  $f(T)$  eine Funktion, die nur die absolute Temperatur  $T$  als freien Parameter enthält.

**DE 101 28 033 A 1**

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Vorhersage der äquilibrierten Ruhespannung eines elektrochemischen Energiespeichers durch Messung des Spannungs-Einstellverhältnis  $U_0(t)$  in einer lastfreien Periode.

[0002] Für die Ladezustandsbestimmung von elektrochemischen Energiespeichern kann man häufig ihre Verknüpfung mit der Ruhespannung nutzen. Dies gilt sowohl für primäre wie für sekundäre Speicher (Akkumulatoren). Ein Beispiel hierfür ist der Bleiakkumulator, bei dem der Ladezustand sich mit der Säurekonzentration verbinden lässt, die wiederum an der Ruhespannung ablesbar ist.

[0003] Eine dabei auftretende Schwierigkeit bei vielen Batteriesystemen, besonders auch beim Bleiakkumulator, liegt darin, dass nach Belastung der Batterie sich die Ruhespannung nur sehr langsam einstellt. Häufig wird man die Situation vorliegen haben, dass die Ruhespannungen so kurz sind, dass man keine Gelegenheit hat, das Einschwingen der Ruhespannung abzuwarten, um aus deren stationären Wert auf den Ladezustand zu schließen.

[0004] In der Patentschrift DE 35 20 985 C2 ist ein Verfahren zur Bestimmung des Ladezustandes eines Bleiakkumulators beschrieben, welches einen weitgehend eingeschwungenen Zustand des Bleiakkumulators voraussetzt. Z. B. wird dort eine Beruhigungszeit von mindestens fünf Stunden empfohlen, bevor die Ruhespannung als erreicht angenommen und bestimmt wird, aber nicht das Abklingen verhalten ausgewertet.

[0005] In den Dokumenten DE-198 47 648 A1 und US-PS 6,163,133 ist ein Verfahren zur Bestimmung des Ladezustandes eines Bleiakkumulators über die Messung der Ruhespannung beschrieben, welches den Verlauf des Spannungsverlaufes vor Erreichen eines eingeschwungenen Zustandes nutzt. Der dort gewählte Ansatz berücksichtigt jedoch die Temperaturabhängigkeit nicht, was insbesondere bei tiefen Temperaturen stören kann, und ist an Auswertungen zu festgelegten Zeitpunkten gebunden.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, aus dem zeitlichen Verlauf des Einschwingens der lastfreien Spannung (bzw. der Spannung unter nur kleiner Last) auf die wahre Ruhespannung zu schließen, bevor sich eine stationäre Ruhespannung einstellt. Dies schafft die Voraussetzung zur Anwendung eines Verfahrens zur Bestimmung des Ladezustandes aus dem Ruhespannungswert. Aus dem nicht stationären Spannungsverhalten eines unbelasteten elektrochemischen Speichers soll die tatsächliche äquilierte Ruhespannung und daraus der Ladezustand ermittelt werden.

[0007] Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Gattung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens angegeben.

[0008] Das im Folgenden beschriebene Verfahren bietet sich insbesondere zur Ermittlung der Ruhespannung von Bleiakkumulatoren mit dem Ziel der Bestimmung des Ladezustandes an, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Es lässt sich auch bei anderen Akkumulatoren und auch bei nicht wiederaufladbaren elektrochemischen Speichern (Primär-elementen) verwenden. Im Folgenden wird zur Vereinfachung allgemein von Akkumulatoren gesprochen.

[0009] Bei der Ermittlung der äquilibrierten Ruhespannung eines elektrochemischen Energiespeichers, insbesondere eines Akkumulators, muss unterschieden werden, ob der Akkumulator vor der zur Auswertung herangezogenen stromlosen Periode geladen oder entladen wurde. Als stromlos wird dabei ein Zustand mit einer elektrischen Belastung verstanden, deren Betrag kleiner ist als der 100-stündige Strom, vorzugsweise kleiner als der 1000-stündige Strom,

und besonders vorteilhaft kleiner als der 10000-stündige Strom.

[0010] Die in einem in diesem Sinne stromlosen Zustand gemessene Spannung wird hier als unbelastete Spannung bezeichnet.

[0011] Nach vorangegangener Ladung liegt die aktuelle Spannung unmittelbar nach Abschalten der elektrischen Belastung höher als die stationäre Ruhespannung. Die unbelastete Spannung fällt zunächst rasch und dann immer langsam ab und erreicht – je nach den Bedingungen der vorherigen Ladung – nach vielen Stunden oder (bei tiefen Temperaturen) erst nach Tagen den stationären Ruhespannungswert.

[0012] Zu zwei Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  während dieses Abklingens der unbelasteten Spannung  $U_0$  nach einer Ladung kann man eine Steigung  $w$  berechnen nach der Formel

$$w = -(U_0(t_2) - U_0(t_1))/\ln(t_2/t_1) \quad (1)$$

Dabei ist  $U_0(t_1)$  die unbelastete Spannung  $U_0$  zum Zeitpunkt  $t_1$  und  $U_0(t_2)$  die unbelastete Spannung  $U_0$  zum Zeitpunkt  $t_2$ .

$w$  wird laufend oder sporadisch entsprechend (1) neu berechnet.

[0013] Dann ist die Extrapolation auf die wahre (äquilierte) Ruhespannung  $U_{00}$  zum Zeitpunkt  $t_2$  durch eine Beziehung der Form

$$U_{00} = U_0(t_2) - w/f(T) \cdot (K + E(T))/(1 + q \cdot w) + w \cdot \ln(t_2) \quad (2)$$

möglich unter Verwendung der Konstanten  $K$ ,  $E$  und  $q$  sowie einer Hilfsfunktion  $f(T)$  der Form

$$f(T) = a + b \cdot \exp(-(T-c)/d) \quad (3),$$

wobei die absolute Temperatur  $T$  des Akkumulators in Kelvin einzusetzen ist. Die Größen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  sind empirisch zu bestimmende Konstanten.

[0014] Statt der Neuberechnung der in den Formeln angegebenen Zusammenhänge ist es auch möglich, entsprechende Tabellen mit diskreten Werten zu verwenden.

[0015] Bei einem Bleiakkumulator werden die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  der Funktion  $f(T)$  aus folgendem Wertebereich gewählt:

$a$  zwischen 0,01 und 0,2, vorzugsweise etwa 0,04,  
 $b$  zwischen 0,001 und 0,05, vorzugsweise etwa 0,009,  
 $c$  zwischen 250 und 350, vorzugsweise etwa 270,  
 $d$  zwischen 5 und 50, vorzugsweise etwa 17.

[0016] Die Konstanten  $E$ ,  $K$  und  $q$  der Funktion  $F(T)$  für eine einzelne Zelle werden für den Fall, dass der unbelasteten Phase eine Ladung vorausging, aus folgendem Wertebereich gewählt:

$E$  zwischen 50 K und 500 K, vorzugsweise etwa 116 K,  
 $K$  zwischen -0,1 und -2, vorzugsweise etwa -0,34,  
 $q$  zwischen  $50 \text{ V}^{-1}$  und  $1000 \text{ V}^{-1}$ , vorzugsweise etwa 190  $\text{V}^{-1}$ .

[0017] Die Konstanten  $E$ ,  $K$  und  $q$  der Funktion  $F(T)$  für eine einzelne Zelle werden für den Fall, dass der unbelasteten Phase eine Entladung vorausging, aus folgendem Wertebereich gewählt:

$E$  zwischen 10 K und 500 K, vorzugsweise etwa 60 K,  
 $K$  zwischen -0,05 und -1, vorzugsweise etwa -0,19,  
 $q$  zwischen  $-50 \text{ V}^{-1}$  und  $-1000 \text{ V}^{-1}$ , vorzugsweise etwa -150  $\text{V}^{-1}$ .

[0018] Für einen Bleiakkumulator kann die Hilfsfunktion (3) beispielsweise und vorteilhaft mit den in (3a) genannten Zahlenwerten für die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , und  $d$  konkretisiert werden:

$$f(T) = 0.0393 + 0.00876 \cdot \text{EXP}(-(T-269)/16.83) \quad (3a).$$

[0019] Diese Gleichung gilt für einen Bleiakkumulator mit 6 Zellen und einer Nennspannung von 12 V. Für eine einzelne Zelle wird daraus:

$$f(T) = 0.00655 + 0.00146 \cdot \text{EXP}(-(T-269)/16.83) \quad (3b).$$

[0020] Weiterhin werden für die in (2) verwendeten Konstanten E, K und q beispielsweise und vorteilhaft für einen Bleiakkumulator mit 6 Zellen und einer Nennspannung von 12 V die in (4a) genannten empirisch aus Messungen bestimmten Konstanten verwendet:

$$E = 696.0 \text{ K}$$

$$K = -2.028$$

$$q = 31.16 \text{ V}^{-1} \quad (4a)$$

[0021] Bei einer einzelnen Zelle sind es die in (4b) genannten Werte:

$$E = 116.0 \text{ K}$$

$$K = -0.338$$

$$q = 187 \text{ V}^{-1} \quad (4b)$$

[0022] Die vorgenannte Betrachtung gilt, wenn der Akkumulator vor der zur Auswertung herangezogenen stromlosen Periode geladen wurde.

[0023] Im Falle einer der stromlosen Periode vorangegangenen Entladung gelten die gleichen Beziehungen (1), (2) und (3) und es werden auch vorteilhaft die in (3a) beschriebenen Parameter von (3) verwendet, nur die Parameter von (2) ändern sich. Für die in (2) verwendeten Konstanten E, K und q werden nach einer Entladung beispielsweise und vorteilhaft für einen Bleiakkumulator mit 6 Zellen und einer Nennspannung von 12 V die in (4c) genannten empirisch aus Messungen bestimmten Konstanten verwendet:

$$E = 351.86 \text{ K}$$

$$K = -1.1226$$

$$q = -24.86 \text{ V}^{-1} \quad (4c)$$

[0024] Bei einer einzelnen Zelle sind es die in (4d) genannten Werte:

$$E = 58.64 \text{ K}$$

$$K = -0.187$$

$$q = -149 \text{ V}^{-1} \quad (4d)$$

[0025] Die Formeln (1), (2) und (3) sind anwendbar bis hin zum Übergang in den stationären Zustand, da w dann zu Null wird.

[0026] Die Beziehungen (1), (2) und (3) gelten unter der Voraussetzung, dass der Akkumulator vor der zur Auswertung herangezogenen stromlosen Periode stark geladen (z. B. bei einem 12 V-Bleiakkumulator längere Zeit mindestens 1 V über Ruhespannung) bzw. stark entladen wurde.

[0027] Wenn die Ladung oder Entladung vor der Unterbrechung des Stromflusses dagegen nur schwach war, oder

der Zeitpunkt des Messbeginns (d. h. der stromlosen Periode) durch Störungen unklar ist, ist es vorteilhaft die Zeitskala zu bereinigen.

[0028] Wenn vor Beginn der stromlosen Periode nur schwach geladen wurde, liegt beim Abklingen der Spannung nach kurzer Zeit schon die Situation (Spannung) vor, die bei starker Ladung erst nach deutlich längerer Zeit auftritt. Es gilt also, die Zeitskala auf das aus den Gleichungen (1), (2) und (3) bestehende Modell für den Fall starker Ladung (bzw. Entladung) umzurechnen.

[0029] Dazu wird zur Messzeit  $t$  (gemessen seit Beginn der stromlosen Phase) eine für das aus (1), (2) und (3) bestehende Modell schon abgelaufene Zeit  $t_0$  hinzuaddiert. Dies erfolgt einmalig zu Beginn der Abklingsituation. Empfehlenswert ist, um nicht durch Anfangsstörungen Verfälschungen zu erleiden, erst nach ca. 100 bis 500 s die Berechnung durchzuführen. Die Beziehung zur Bestimmung von  $t_0$  lautet:

$$t_0 = -t - \frac{\hat{u}}{dU_0(t)/dt} \quad (5)$$

[0030] Dabei steht  $\hat{u}$  für die in der elektrochemischen Wissenschaft bekannte Tafelsteigung der Kinetik des Spannungsverlauf bestimgenden Prozesses. Verständlicherweise kann Gleichung (5) nicht mehr angewendet werden, wenn der stationäre Zustand schon fast (d. h.  $dU_0/dt$  ist klein) oder bereits völlig ( $dU_0/dt = 0$ ) erreicht ist.

[0031] Für  $\hat{u}$  können für einen 6-zelligen Bleiakkumulator typische Erfahrungswerte eingesetzt werden, z. B. 0.043 V bei 25°C und 0.063 V bei -20°C. Bei anderen Temperaturen wird linear interpoliert bzw. extrapoliert. Bei einem einzelligen Bleiakkumulator sind es entsprechend etwa 0.007 V bei 25°C und etwa 0.01 V bei -20°C.

[0032] In den Extrapolationsgleichungen (1) und (2) ist dann statt der Messzeit  $t$  jetzt  $t + t_0$  mit dem nach (5) berechneten Wert  $t_0$  passend zu verwenden, so dass sich die Zusammenhänge (1a) und (2a) ergeben

$$w = -(U_0(t_2) - U_0(t_1))/\ln((t_2 + t_0)/(t_1 + t_0)) \quad (1a)$$

$$U_{00} = U_0(t_2) - w/f(T) \cdot (K + E(T))/(1 + q \cdot w) + w \cdot \ln(t_2 + t_0) \quad (2a)$$

[0033] Der Zusammenhang (3) mit den konkreten Zahlenwerten aus (3a) kann, unverändert verwendet werden.

[0034] Die empirisch bestimmten Konstanten (4a, 4b, 4c, 4d) gelten für die jeweilige Situation weiterhin unverändert.

[0035] Ein komplexer Fall liegt z. B. vor, wenn nach einer Ladung eine kurze Entladung stattfand, bevor die stromlose Periode begann. In solchen Fällen steigt die unbelastete Spannung zunächst von ihrem Anfangswert unter dem ausgewählten Ruhespannungswert an und über diesen hinaus, um sich von unten kommend an eine von oben kommende Abklingkurve anzuschmiegen. Der weitere Verlauf gleicht dem, der beobachtet worden wäre, wenn die kurze Entladung nicht stattgefunden hätte.

[0036] Umgekehrt verhält es sich bei einer Entladung, der eine kurze Ladung folgt, bevor die stromlose Periode beginnt.

[0037] Da solche Situationen durchaus vorkommen, wird empfohlen, die eigentliche Auswertung erst ca. 1 Stunde nach Beginn der stromlosen Periode zu beginnen.

## Beispiele

[0038] Fig. 1 zeigt einen typischen Abklingverlauf für die lastlose Batteriespannung nach einem 15 Minuten langen Ladepuls von 19 A. Die Batterie hatte eine Kapazität von 95 Ah bei einer Nennspannung von 12 V. 5

[0039] Entsprechend der erfundungsgemäßen Situation ist die Zeitachse logarithmisch unterteilt. Nach ca. 100 s geht der Spannungsverlauf in dieser Auflistung in eine Gerade über. In diesem Bereich gilt die Auswertung nach den Gleichungen (1), (2) und (3). 10

[0040] Auch nach 24 h ist das Abklingen noch nicht beendet. Die wahre Ruhespannung im betrachteten Fall wurde durch Einkreisung der Situation zwischen zwei Versuchen ermittelt, in denen der stromlosen Periode eine Entladung anstatt einer Ladung vorangegangen war. Da aus einer Entladung heraus die Einstellung der Ruhespannung sehr viel schneller erfolgt, wurden diese Versuche so geführt, dass die Ruhespannung für Ladezustände 5% über und 5% unter dem Ladezustand der Situation von Abb. 1 aus einer Entladung heraus ermittelt wurde, und dann durch Interpolation die wahre Ruhespannung für den Fall Abklingen aus einer Ladung heraus berechnet wurde. 15

[0041] Im Fall von Fig. 1 war die wahre (ausgeglichene) Ruhespannung 12,61 V. Die Spannungen nach 2 h und 4 h 25 betrugen 12,801 V bzw. 12,769 V. Durch Anwendung der Gleichungen (1), (2) und (3) berechnet sich ein Ruhespannungswert von 12,619 V, also 9 mV über dem tatsächlichen Wert. 30

[0042] Die in (4a) und (4c) genannten Parameterwerte wurden bei einer großen Zahl von Messungen an Bleiakkumulatoren mit Ladezuständen zwischen 50% und 90% und Temperaturen zwischen -20°C und +25°C erprobt. Dabei ergab sich eine mittlere Abweichung der mit (1), (2) und (3) berechneten Spannungswerte von den (durch Interpolation zwischen zwei Versuchen mit vorangegangener Entladung ermittelten, s. o.) tatsächlichen Ruhespannungswerten von ± 25 mV, was einer Ungenauigkeit von etwa ±2.5% im Ladezustand entspricht. 35

dass es sich um einen Bleiakkumulator handelt, und die Konstanten a, b, c, d der Funktion f(T) aus folgendem Wertebereich gewählt werden:

a zwischen 0,01 und 0,2, vorzugsweise etwa 0,04,  
b zwischen 0,001 und 0,05, vorzugsweise etwa 0,009,  
c zwischen 250 und 350, vorzugsweise etwa 270,  
d zwischen 5 und 50, vorzugsweise etwa 17. 10

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Bleiakkumulator handelt, und die Konstanten E, K und q der Funktion F(T) für eine einzelne Zelle für den Fall, dass der unbelasteten Phase eine Ladung vorausging, aus folgendem Wertebereich gewählt werden:

E zwischen 50 K und 500 K, vorzugsweise etwa 116 K, 15

K zwischen -0,1 und -2, vorzugsweise etwa -0,34, q zwischen 50 V<sup>-1</sup> und 1000 V<sup>-1</sup>, vorzugsweise etwa 190 V<sup>-1</sup>. 20

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Bleiakkumulator handelt, und die Konstanten E, K und q der Funktion F(T) für eine einzelne Zelle den Fall, dass der unbelasteten Phase eine Entladung vorausging, aus folgendem Wertebereich gewählt werden:

E zwischen 10 K und 500 K, vorzugsweise etwa 60 K, K zwischen -0,05 und -1, vorzugsweise etwa -0,19, q zwischen -50 V<sup>-1</sup> und -1000 V<sup>-1</sup>, vorzugsweise etwa -150 V<sup>-1</sup>. 25

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Auswertung erst nach frühestens einer Stunde nach Beginn der lastfreien Periode erfolgt. 30

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zeit t nach Beginn der lastfreien Periode eine Zeitspanne to gemäß der Formel

$$to = -t - \frac{\hat{u}}{dUo(t)/dt}$$

berechnet wird, wobei dUo(t)/dt die zeitliche Änderung der abklingenden Spannung Uo und  $\hat{u}$  eine Konstante ist, und die Zeitbestimmung bei der Auswertung des Verlaufes der Spannung während der lastfreien Periode um diese Zeitspanne to versetzt vorgenommen wird gemäß den Formeln  $Uoo = Uo(t) - w \cdot \ln(t + to) - w \cdot F(T)$  und  $w = -(Uo(t2) - Uo(t1)) / \ln((t2 + to) / (t1 + to))$ . 40

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Akkumulator ein Bleiakkumulator ist, und die Konstante  $\hat{u}$  für eine einzelne Akkumulatorzelle bei 25°C einen Wert von etwa 0,002 V bis etwa 0,02 V, vorzugsweise etwa 0,007 V, und bei -20°C einen Wert von etwa 0,003 V bis etwa 0,03 V, vorzugsweise etwa 0,01 V, hat, und bei anderen Temperaturen linear interpoliert bzw. extrapoliert wird. 45

10. Verwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die formelmäßige Beziehung zwischen der echten Ruhespannung Uoo und der Abklingspannung Uo(t) zur Vorhersage des Ladezustandes des elektrochemischen Energiespeichers durch die Messung des Spannungs-Einstellverhaltens der lastfreien Batteriespannung genutzt wird. 50

## Patentansprüche

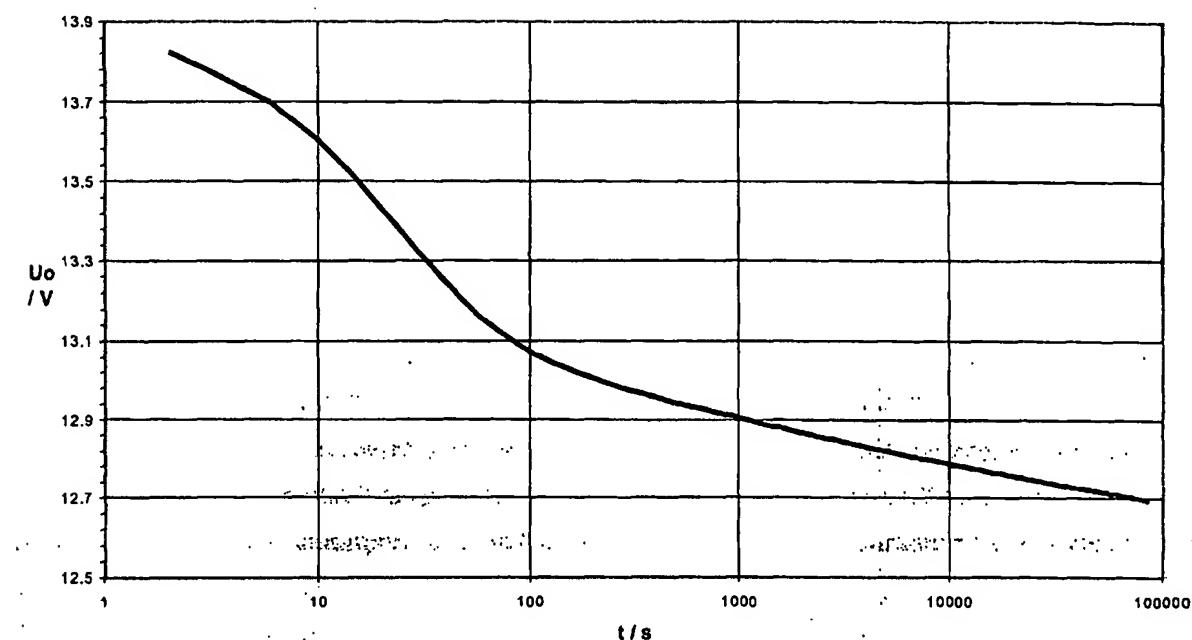
1. Verfahren zur Vorhersage der äquilibrierten Ruhespannung eines elektrochemischen Energiespeichers durch Messung des Spannungs-Einstellverhaltens Uo(t) in einer lastfreien Periode, dadurch gekennzeichnet, dass eine formelmäßige Beziehung zwischen der äquilibrierten Ruhespannung Uoo und der abklingenden Spannung Uo(t) der Form  $Uoo = Uo(t) - w \cdot \ln(t) - w \cdot F(T)$  genutzt wird, wobei der Vorfaktor w die experimentell bestimmte Steigung der Abhängigkeit von Uo von ln(t) zum Zeitpunkt t ist  $w = -(Uo(t2) - Uo(t1)) / \ln(t2/t1)$  und Uo(t1) die unbelastete Spannung Uo zum Zeitpunkt t1 ist und Uo(t2) die unbelastete Spannung Uo zum späteren Zeitpunkt t2 > t1 ist, und F(T) eine Funktion ist, die nur von der absoluten Temperatur T des Energiespeichers abhängt. 55

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktion F(T) die allgemeine Form  $F(T) = (K + E/T) / (1 + q \cdot w) / f(T)$  hat, wobei K, E und q experimentell bestimmte Konstanten sind, T die absolute Temperatur in Kelvin ist, sowie f(T) eine Funktion, die nur die absolute Temperatur T als freien Parameter enthält. 60

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktion f(T) der absoluten Temperatur T die allgemeine Form  $f(T) = a + b \cdot \exp(-(T-c)/d)$  hat. 65

4. Verfahren Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

**- Leerseite -**



Figur 1